

DOCKET NO.: 259822US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Masami KANAMARU, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/04631

INTERNATIONAL FILING DATE: April 11, 2003

FOR: PROCESS FOR PRODUCTION OF MODIFIED PROPYLENE POLYMERS AND  
MODIFIED PROPYLENE POLYMERS PRODUCED BY THE PROCESS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

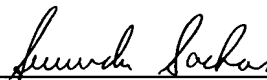
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that  
the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2002-110327	12 April 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the  
International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/04631. Receipt of the certified  
copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been  
acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

Rec'd PCT/PTO 07 OCT 2003

PCT/JP03/C463

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

11.04.03 #2

10/510329

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 4月12日

出願番号

Application Number:

特願2002-110327

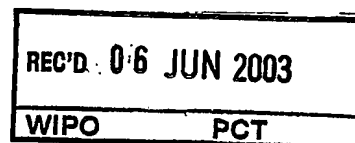
[ST.10/C]:

[JP2002-110327]

出願人

Applicant(s):

出光石油化学株式会社

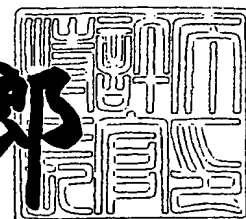


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3036726

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 IP1102

【提出日】 平成14年 4月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F 10/06

【発明の名称】 改質プロピレン系重合体の製造方法及びその方法で得られた改質プロピレン系重合体

【請求項の数】 10

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

    【氏名】 金丸 正実

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

    【氏名】 南 裕

【特許出願人】

    【識別番号】 000183657

    【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100078732

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003171

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0000936

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 改質プロピレン系重合体の製造方法及びその方法で得られた改質プロピレン系重合体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)  $m m m m = 20 \sim 60$  モル%、(b)  $[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.1$ 、(c)  $r m r m > 2.5$  モル%、(d)  $m m \times r r / (m r)^2 \leq 2.0$ 、及び(e) 昇温クロマトグラフィーにおける  $25^{\circ}\text{C}$  以下で溶出する成分量 ( $W_{25}$ ) が  $20 \sim 100$  重量%であるプロピレン単独重合体を、ラジカル開始剤と有機酸により改質処理することを特徴とする改質プロピレン単独重合体の製造方法。

【請求項2】 プロピレン単独重合体が、更に、(f) ゲルパーミュエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) が5以下、及び/又は (g) テトラリン溶媒中  $135^{\circ}\text{C}$  にて測定した極限粘度  $[\eta]$  が  $0.4$  デシリットル/g 以上の条件を満たす請求項1記載の改質プロピレン単独重合体の製造方法。

【請求項3】 (h)  $^{13}\text{C}$ -NMR測定による立体規則性指標 (P) が  $55 \sim 90$  モル%であるプロピレン系共重合体を、ラジカル開始剤と有機酸により改質処理することを特徴とする改質プロピレン系共重合体の製造方法。

【請求項4】 プロピレン系共重合体が、更に、(i) ゲルパーミュエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) が5以下、及び/又は (j) テトラリン溶媒中  $135^{\circ}\text{C}$  にて測定した極限粘度  $[\eta]$  が  $0.4$  デシリットル/g 以上の条件を満たす請求項3記載の改質プロピレン系共重合体の製造方法。

【請求項5】 改質処理を有機溶媒中で行う請求項1～4のいずれかに記載の改質プロピレン単独重合体又は改質プロピレン系共重合体の製造方法。

【請求項6】 改質処理を熔融状態で行う請求項1～4のいずれかに記載の改質プロピレン単独重合体又は改質プロピレン系共重合体の製造方法。

【請求項7】 ラジカル開始剤として過酸化物を、有機酸として無水マレイン酸を用いる請求項1～6のいずれかに記載の改質プロピレン単独重合体又は改

質プロピレン系共重合体の製造方法。

【請求項 8】 スチレン系化合物の共存下に改質処理する請求項 1～7 のいずれかに記載の改質プロピレン単独重合体又は改質プロピレン系共重合体の製造方法。

【請求項 9】 請求項 1、2、5～8 のいずれかに記載の製造方法で得られたことを特徴とする改質プロピレン単独重合体。

【請求項 10】 請求項 3～8 のいずれかに記載の製造方法で得られたことを特徴とする改質プロピレン系共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、改質プロピレン単独重合体又は改質プロピレン系共重合体（以下、両者を総称して「改質プロピレン系重合体」ということがある。）の製造方法、及びその方法で得られた改質プロピレン系重合体に関する。さらに詳しくは、本発明は、高接着性を有するシーラントとして、あるいはポリオレフィンの改質剤、例えば無機フィラーなどとの相溶特性を向上させたポリオレフィンを得るための改質剤として、或いはポリオレフィンの表面処理剤などとして有用な改質プロピレン系重合体を効率よく製造する方法、及びこの方法により得られた改質プロピレン系重合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンを、不飽和カルボン酸あるいはその酸無水物などによってグラフト変性したオレフィン系重合体は、各種樹脂の改質剤や接着性付与剤などとしての用途に利用されている。

ところで、メタロセン系触媒を用いて得られる低規則性ポリプロピレンは、マグネシウム－チタン系触媒により得られるポリプロピレンにブレンドすることにより、ポリプロピレンの弾性率を制御したり、多層フィルムにおけるヒートシール層などとしての用途が期待されているが、さらなる高強度、高接着性が求められている。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、ポリオレフィンなどに高接着性、高強度、軟質性などを付与することができ、高接着性を有するシーラントや、無機フィラーなどとの相溶特性の向上したポリオレフィンを与えるなどの用途に有用な改質剤を提供することを目的とするものである。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の優れた機能を有する改質剤を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の性状を有するプロピレン単独重合体又はプロピレン系共重合体（以下、両者を総称して「プロピレン系重合体」ということがある。）を、ラジカル開始剤と有機酸とで改質処理することにより、その目的を達成し得ることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

## 【0005】

すなわち、本発明は、以下のような改質プロピレン系重合体の製造方法、及びこれらの製造方法によって得られる改質プロピレン系重合体を提供するものである。

(1) (a)  $m m m m = 20 \sim 60$  モル%、(b)  $r r r r / [1 - (m m m m)] \leq 0.1$ 、(c)  $r m r m > 2.5$  モル%、(d)  $m m \times r r / (m r)^2 \leq 2.0$ 、及び(e) 昇温クロマトグラフィーにおける  $25^{\circ}\text{C}$  以下で溶出する成分量 (W25) が  $20 \sim 100$  重量%であるプロピレン単独重合体を、ラジカル開始剤と有機酸により改質処理することを特徴とする改質プロピレン単独重合体の製造方法。

(2) プロピレン単独重合体が、更に、(f) ゲルパーミュエーションクロマトグラフ (GPC) 法により測定した分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) が 5 以下、及び/又は (g) テトラリン溶媒中  $135^{\circ}\text{C}$  にて測定した極限粘度  $[\eta]$  が  $0.4$  デシリットル/g 以上の条件を満たす上記 (1) の改質プロピレン単独重合体の製造方法。

## 【0006】

(3) (h)  $^{13}\text{C}$ -NMR測定による立体規則性指標(P)が55~90モル%であるプロピレン系共重合体を、ラジカル開始剤と有機酸により改質処理することを特徴とする改質プロピレン系共重合体の製造方法。

(4) プロピレン系共重合体が、更に、(i) ゲルパーミュエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定した分子量分布( $M_w/M_n$ )が5以下、及び/又は(j) テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.4デシリットル/g以上の条件を満たす上記(3)の改質プロピレン系共重合体の製造方法。

## 【0007】

(5) 改質処理を有機溶媒中で行う上記(1)~(4)のいずれかの改質プロピレン単独重合体又は改質プロピレン系共重合体の製造方法。

(6) 改質処理を熔融状態で行う上記(1)~(4)のいずれかの改質プロピレン単独重合体又は改質プロピレン系共重合体の製造方法。

(7) ラジカル開始剤として過酸化物を、有機酸として無水マレイン酸を用いる(6)のいずれかの改質プロピレン単独重合体又は改質プロピレン系共重合体の製造方法。

(8) スチレン系化合物の共存下に改質処理する(7)のいずれかの改質プロピレン単独重合体又は改質プロピレン系共重合体の製造方法。

(9) 上記(1)、(2)、(5)~(8)のいずれかの製造方法で得られたことを特徴とする改質プロピレン単独重合体。

(10) 上記(3)~(8)のいずれかの製造方法で得られたことを特徴とする改質プロピレン系共重合体。

## 【0008】

## 【発明の実施の形態】

本発明の改質プロピレン単独重合体、改質プロピレン系共重合体の製造方法においては、改質処理する原料の重合体として、プロピレン単独重合体、プロピレン系共重合体がそれぞれ用いられる。

本発明で用いられるプロピレン単独重合体は、以下の(a)~(e)に示す性

状を有するものである。

【0009】

(a) メソペンタッド分率 (mmmm) が 20～60 モル%であり、

(b) ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1-mmmm) が次の関係を満たし、

$$[rrrr / (1-mmmm)] \leq 0.1$$

(c) ペンタッド分率 (rmmr) が 2.5 モル%を超える値であり、

(d) メソトリアッド分率 (mm)、ラセミトリアッド分率 (rr) 及びトリアッド分率 (mr) が次の関係式を満たし、かつ

$$mm \times rr / (mr)^2 \leq 2.0$$

(e) 昇温クロマトグラフィーにおける 25℃以下で溶出する成分量 (W25) が 20～100 重量%である。

【0010】

本発明に使用するプロピレン単独重合体が、上記の関係を満たすと、得られるフィルムやシートのべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。すなわち、弾性率が低く軟質性（柔軟性とも言う）に優れ、べたつき成分が少なく表面特性（例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される）にも優れ、かつ透明性にも優れるという利点がある。

また、上記の (c) の条件を満足するものは、重合体のランダム性が増加し透明性が更に向上する。さらに、上記の (d) の関係式は重合体のランダム性の指標を表し、1に近いほどランダム性が高くなり、透明で、柔軟性と弾性回復率のバランスに優れる。上記の (d) の条件を満足するものが好ましく、より好ましくは 1.8～0.5、更に好ましくは 1.5～0.5 の範囲である。

【0011】

上記のメソペンタッド分率 (mmmm)、ラセミペンタッド分率 (rrrr) 及びラセミメソラセミメソ分率 (rmmr) は、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等により「Macromolecules, 6, 925 (1973)」で提案された方法に準拠し、<sup>13</sup>C-NMR スペクトルのメチル基のシグナルにより測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのメソ分率、ラセミ



分率、及びラセミメソラセミメソ分率である。メソペンタッド分率 (mmmm) が大きくなると、立体規則性が高くなることを意味する。本発明に使用するプロピレン単独重合体のメソペンタッド分率 (mmmm) が20モル%未満では、べたつきの原因となる。60モル%を超えると弾性率が高くなり好ましくないことがある。また、 $[rrrr / (1 - mmmm)]$  の値は、上記のペンタッド単位の分率から求められ、プロピレン単独重合体の規則性分布の均一さをあらわす指標である。この値が大きくなると規則性分布が広がり、既存触媒系を用いて製造される従来のポリプロピレンのように高規則性ポリプロピレンとアタクチックポリプロピレンの混合物となり、べたつきが増し、透明性が低下することを意味する。本発明に使用するプロピレン単独重合体の  $[rrrr / (1 - mmmm)]$  が0.1を超えるとべたつきの原因となることがある。更に、ラセミメソラセミメソ分率 (rmrm) が2.5モル%以下では透明性が低下する。また、(d) の関係式、即ち、 $[mm \times rr / (mr)^2]$  の値が2以上では透明性が低下し、柔軟性と弾性回復率のバランスが悪くなる。

## 【0012】

なお、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルの測定は、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等により「Macromolecules, 8, 687 (1975)」で提案されたピークの帰属に従い、下記の装置及び条件にて行う。

装置：日本電子(株)製JNM-EX400型 $^{13}\text{C}$ -NMR装置

方法：プロトン完全デカップリング法

濃度：220mg/ミリリットル

溶媒：1,2,4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの90:10(容量比)

混合溶媒

温度：130℃

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：4秒

積算：10000回

## 【0013】

<計算式>

$$M = m / S \times 100$$

$$R = r / S \times 100$$

$$S = P_{\beta\beta} + P_{\alpha\beta} + P_{\alpha\gamma}$$

S : 全プロピレン単位の側鎖メチル炭素原子のシグナル強度

$$P_{\beta\beta} : 19.8 \sim 22.5 \text{ ppm}$$

$$P_{\alpha\beta} : 18.0 \sim 17.5 \text{ ppm}$$

$$P_{\alpha\gamma} : 17.5 \sim 17.1 \text{ ppm}$$

$$r : \text{ラセミペンタッド連鎖} : 20.7 \sim 20.3 \text{ ppm}$$

$$m : \text{メソペンタッド連鎖} : 21.7 \sim 22.5 \text{ ppm}$$

【0014】

本発明で使用するプロピレン単独重合体は、昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出するプロピレン系重合体の成分量(W25)が20～100重量%である。好ましくは、30～100重量%、特に好ましくは、50～100重量%である。W25は、プロピレン単独重合体が軟質であるか否かを表す指標である。この値が大きくなると弾性率の高い成分が多くなったり、及び/又は立体規則性分布の不均一さが広がっていることを意味する。本発明においては、W25が20%未満では、柔軟性がなくなり好ましくない場合がある。

【0015】

なお、W25とは、以下のような操作法、装置構成及び測定条件の昇温クロマトグラフィーにより測定して求めた溶出曲線におけるTREFのカラム温度25℃において充填剤に吸着されないで溶出する成分の量(重量%)である。

#### (1) 操作法

試料溶液を温度135℃に調節したTREFカラムに導入し、次いで降温速度5℃/時間にて徐々に0℃まで降温し、30分間ホールドし、試料を充填剤表面に結晶化させる。その後、昇温速度40℃/時間にてカラムを135℃まで昇温し、溶出曲線を得る。

【0016】

#### (2) 装置構成

TREFカラム : GLサイエンス社製 シリカゲルカラム

(4.6  $\phi$  × 150 mm)

フローセル : GLサイエンス社製 光路長 1 mm KBrセル  
 送液ポンプ : センシュウ科学社製 SSC-3100ポンプ  
 バルブオープン : GLサイエンス社製 MODEL 554 オープン  
 (高温型)

TREFオープン : GLサイエンス社製  
 二系列温調器 : 理学工業社製 REX-C100温調器  
 検出器 : 液体クロマトグラフィー用赤外検出器  
 FOXBORO社製 MIRAN 1A CVF  
 10方バルブ : バルコ社製 電動バルブ  
 ループ : バルコ社製 500マイクロリットルループ

### (3) 測定条件

溶媒 : o-ジクロロベンゼン  
 試料濃度 : 7.5 g/リットル  
 注入量 : 500マイクロリットル  
 ポンプ流量 : 2.0ミリリットル/分  
 検出波数 : 3.41  $\mu$ m  
 カラム充填剤 : クロモソルブP (30~60メッシュ)  
 カラム温度分布 :  $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 以内

【0017】

また、本発明においては、前記のプロピレン単独重合体が、前記の要件について下記の条件を満たすものが好ましい。

(a') メソペンタッド分率 (mmmm) が 30~50% であり、

(b') ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1-mmmm) が下記の関係を満たし、

$$[rrrr / (1-mmmm)] \leq 0.08$$

(c') ラセミメソラセミメソ分率 (rmmr) が 2.7モル%を超える値であり、

(d') メソトリアッド分率 (mm)、ラセミトリアッド分率 (rr) 及びメ

ソラセミ分率 (mr) が次の関係式を満たし、かつ

$$mm \times rr / (mr)^2 \leq 1.8$$

(e') 昇温クロマトグラフィーにおける 25℃以下で溶出する成分量 (W25) が 30～100 重量%である。

#### 【0018】

さらには、本発明においては、前記のプロピレン単独重合体が、前記の要件について下記の条件を満たすものが特に好ましい。

(a'') メソペンタッド分率 (mmmm) が 30～50%であり、

(b'') ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1-mmmm) が下記の関係を満たし、

$$[rrrr / (1-mmmm)] \leq 0.06$$

(c'') ラセミメソラセミメソ分率 (rmmr) が 2.8 モル%を超える値であり、

(d'') メソトリアッド分率 (mm)、ラセミトリアッド分率 (rr) 及びメソラセミ分率 (mr) が次の関係式を満たし、かつ

$$mm \times rr / (mr)^2 \leq 1.6$$

(e'') 昇温クロマトグラフィーにおける 25℃以下で溶出する成分量 (W25) が 50～100 重量%である。

#### 【0019】

本発明に使用するプロピレン単独重合体は、上記の要件の他にゲルパーミエーション (GPC) 法により測定した分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が 5 以下、及び/又はテトラリン溶媒中 135℃にて測定した極限粘度  $[\eta]$  が 0.4 デシリットル/g 以上が好ましく、 $M_w/M_n$  が 4 以下がさらに好ましく、 $M_w/M_n$  が 3.5 以下が特に好ましい。分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が 5 を超えると、フィルムやシートにべたつきが発生することがある。極限粘度  $[\eta]$  が 0.4 デシリットル/g 未満では、べたつきが発生することがある。

#### 【0020】

なお、上記の分子量分布  $M_w/M_n$  は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により、下記の装置及び条件で測定したポリエチレン換算の重量平

均分子量Mw及び数平均分子量Mnより算出した値である。

<GPC測定装置>

カラム : TOSO GMHHR-H (S) HT

検出器 : 液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS150C

測定条件

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン

測定温度 : 145℃

流速 : 1.0ミリリットル/分

試料濃度 : 2.2mg/ミリリットル

注入量 : 160マイクロリットル

検量線 : Universal Calibration

解析プログラム : HT-GPC (Ver. 1.0)

【0021】

ところで、一般にプロピレンの重合時においては、プロピレンモノマーのメチレン側の炭素原子が触媒の活性点と結合し、順次同じようにプロピレンモノマーが配位して重合してゆくいわゆる1, 2挿入の重合が通常行われるが、まれに2, 1挿入又は1, 3挿入すること（異常挿入とも言う）がある。本発明に使用するプロピレン単独重合体は、この2, 1挿入又は1, 3挿入が少ないと好ましい。また、これらの挿入の割合が、下記の関係式（1）

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 5.0 (\%) \cdots (1)$$

[式中、(m-2, 1)は $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したメソ-2, 1挿入含有率(%)、(r-2, 1)は $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したラセミ-2, 1挿入含有率(%)、(1, 3)は $^{13}\text{C}$ -NMRで測定した1, 3挿入含有率(%)を示す。]を満足するものが好ましく、さらに関係式（2）

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 1.0 (\%) \cdots (2)$$

を満足するものがより好ましい。特に関係式（3）

$$[(m-2, 1) + (r-2, 1) + (1, 3)] \leq 0.1 (\%) \cdots (3)$$

を満足するものが最も好ましい。この関係式（1）を満足しないと、予想以上に結晶性が低下し、べたつきの原因となる場合がある。

## 【0022】

なお、 $(m-2, 1)$ 、 $(r-2, 1)$  及び  $(1, 3)$  は Grassi らの報告 (Macromolecules, 21, p. 617 (1988)) 及び Busico らの報告 (Macromolecules, 27, p. 7538 (1994)) に基づいて  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのピークの帰属を決定し、各ピークの積分強度から求めた各挿入含有率である。すなわち、 $(m-2, 1)$  は、全メチル炭素領域における積分強度に対する 17.2 ppm 付近に現れる  $P\alpha$ ,  $\gamma$  threo に帰属するピークの積分強度の比から算出されるメソー 2, 1 挿入含有率 (%) である。 $(r-2, 1)$  は、全メチル炭素領域における積分強度に対する 15.0 ppm 付近に現れる  $P\alpha$ ,  $\gamma$  threo に帰属するピークの積分強度の比から算出されるラセミー 2, 1 挿入含有率 (%) である。 $(1, 3)$  は、全メチン炭素領域における積分強度に対する 31.0 ppm 付近に現れる  $T\beta$ ,  $\gamma$  + に帰属するピークの積分強度の比から算出される 1, 3 挿入含有率 (%) である。

## 【0023】

さらに、本発明に使用するプロピレン単独重合体は、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの測定において、2, 1 挿入に由来する分子鎖末端 ( $n$ -ブチル基) 帰属するピークが実質的に観測されないものがより好ましい。この 2, 1 挿入に由来する分子鎖末端に関しては、Jungling らの報告 (J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem., 33, p1305 (1995)) に基づいて  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのピークの帰属を決定し、各ピークの積分強度から各挿入含有率を算出する。なお、アイソタクチックポリプロピレンでは、18.9 ppm 付近に現れるピークが  $n$ -ブチル基の末端メチル基炭素に帰属される。また、異常挿入又は分子鎖末端測定に関する  $^{13}\text{C}$ -NMR の測定は、前記の装置及び条件で行えばよい。

## 【0024】

また、本発明に使用するプロピレン単独重合体は、上記の要件に加えてさらに、弾性率の指標である沸騰ジエチルエーテル抽出量が 5 重量%以上であることが好ましい。なお、沸騰ジエチルエーテル抽出量の測定は、ソックスレー抽出器を用い、以下の条件で測定する。

抽出試料：1～2 g

試料形状：パウダー状

(ペレット化したものは粉碎し、パウダー化して用いる)

抽出溶媒：ジエチルエーテル

抽出時間：10時間

抽出回数：180回以上

抽出量の算出方法：以下の式により算出する。

$$[\text{ジエチルエーテルへの抽出量 (g)} / \text{仕込みパウダー重量 (g)}] \times 100$$

また、本発明に使用するプロピレン単独重合体は、上記に加えてさらに、引張弾性率が100MPa以下であることが好ましく、より好ましくは70MPa以下である。

#### 【0025】

本発明で用いられるプロピレン系共重合体は、以下の(h)に示す性状を有するものである。

(h)  $^{13}\text{C}$ -NMR測定による立体規則性指標(P)が55~90モル%である

本発明におけるプロピレン系共重合体が、上記の関係を満たすと、得られるフィルムやシートのべたつき成分の量と弾性率の低さと透明性のバランスが優れる。すなわち、弾性率が低く軟質性(柔軟性とも言う)に優れ、べたつき成分が少なく表面特性(例えば、ブリードや他の製品へのべたつき成分の移行が少ない等に代表される)にも優れ、かつ透明性にも優れるという特徴がある。

本発明における立体規則性指標(P)は、前記の日本電子社製のJNM-EX400型 $^{13}\text{C}$ -NMR装置を用い、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを前記の条件と同様に測定し、プロピレン連鎖のメソトリアッド(mm)分率を測定して求めた値である。この値が大きいほど、立体規則性が高いことを意味する。本発明におけるプロピレン系共重合体としては、立体規則性指標(P)が65~80モル%であるとさらに好ましい。立体規則性指標(P)が55モル%未満では、弾性率が低下しすぎるため成形性が不良となることがある。また90モル%を超えると硬質となり軟質でなくなることがある。

#### 【0026】

また、W25が30~100重量%であるとさらに好ましく、50~100重

量%であると特に好ましい。W25が20%未満では、柔軟性がなくなることがある。なお、W25の意味及び測定方法は、前記と同じである。

さらに、本発明におけるプロピレン系共重合体としては、上記の要件の他に、DSC測定による融解吸熱量 $\Delta H$ が20 J/g以下であると柔軟性が優れ好ましい。 $\Delta H$ は、軟質であるかないかを表す指標でこの値が大きくなると弾性率が高く、軟質性が低下していることを意味する。

#### 【0027】

さらに、融点( $T_m$ )及び結晶化温度( $T_c$ )があってもなくてもよいが、軟質性の点からないこと或いは低い値、特に $T_m$ については100℃以下であることが好ましい。

なお、 $T_m$ 、 $T_c$ 及び $\Delta H$ は、DSC測定により求める。すなわち、示差走査型熱量計(パーキン・エルマー社製、DSC-7)を用い、試料10mgを窒素雰囲気下230℃で3分間溶融した後、10℃/分で0℃まで降温する。このときに得られる結晶化発熱カーブの最大ピークのピークトップが結晶化温度: $T_c$ である。さらに、0℃で3分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られる融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップが融点: $T_m$ であり、この場合の融解吸熱量が $\Delta H$ である。

#### 【0028】

本発明におけるプロピレン系共重合体は、上記の要件に加えてさらに、弾性率の指標である沸騰ジエチルエーテル抽出量が5重量%以上であることが好ましい。なお、沸騰ジエチルエーテル抽出量の測定方法は、前記のとおりである。

また、引張弾性率が100MPa以下であることが好ましく、より好ましくは70MPa以下である。

#### 【0029】

本発明におけるプロピレン系共重合体としては、具体的にはプロピレンとエチレン及び/又は炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンの共重合体が挙げられる。炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが



挙げられ、本発明においては、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

さらに、本発明におけるプロピレン系共重合体としては、ランダム共重合体であるものが好ましい。また、プロピレンから得られる構造単位は90モル%以上であることが好ましく、より好ましくは95モル%以上である。

#### 【0030】

また、プロピレン系共重合体としては、上記の要件の他に (i) ゲルパーミエーション (GPC) 法により測定した分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が5以下、及び/又は (j) テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度  $[\eta]$  が0.4デシリットル/g以上が好ましく、 $M_w/M_n$  が4以下がさらに好ましく、 $M_w/M_n$  が3.5以下が特に好ましい。分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が5を超えると、フィルムやシートにべたつきが発生することがある。極限粘度  $[\eta]$  が0.4デシリットル/g未満では、べたつきが発生することがある。

#### 【0031】

このような性状を有する本発明の原料として使用するプロピレン系重合体の製造方法については、後で詳述する。

本発明の改質プロピレン系重合体の製造方法においては、前記プロピレン系重合体を、ラジカル開始剤と有機酸を用いて改質処理する。

この改質処理に用いられる有機酸としては、不飽和カルボン酸やその誘導体を用いることができる。不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、ソルビン酸、メサコン酸、アンゲリカ酸などが挙げられる。また、その誘導体としては、酸物水物、エステル、アミド、イミド、金属塩などがあり、例えば無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、マレイン酸モノエチルエステル、アクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイミド、N-ブチルマレイミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウムなどを挙げることができる。これらの中で、特に無水マレイン酸が好ましい。また、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

## 【 0 0 3 2 】

一方、ラジカル開始剤としては特に制限はなく、従来公知のラジカル開始剤、例えば各種有機過酸化物や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ系化合物等の中から、適宜選択して用いることができるが、これらの中で、有機過酸化物が好適である。

この有機過酸化物としては、例えばジベンゾイルパーオキシド、ジ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジデカノイルパーオキシド、ジ(2, 4-ジクロロベンゾイル)パーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、キュメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシノ-3,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼンなどのジアルキルパーオキシド類、1, 1-ビス-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタンなどのパーオキシケタール類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエートなどのアルキルパーエステル類、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*sec*-ブチルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどのパーオキシカーボネート類などが挙げられる。これらの中では、ジアルキルパーオキシド類が好ましい。また、これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【 0 0 3 3 】

これらの有機化酸化物の具体的な市販品としては、例えば、日本油脂株式会社製のパーヘキシノ25B、パーブチルD、パーブチルC、パーヘキサ25B、パークミルD、パーブチルP、パーブチルH、パーヘキシルH、パークミルH、パーオクタH、パークミルP、パーメンタH、パーブチルSM、パーメックN、ペ

ロマーAC、パーヘキサV、パーヘキサ22、パーヘキサCD、パーテトラA、パーヘキサC、パーヘキサ3M、パーヘキサHC、パーヘキサTMH、パーブチルIF、パーブチルZ、パーブチルA、パーヘキシルZ、パーヘキサ25Z、パーブチルE、パーブチルL、パーヘキサ25MT、パーブチルI、パーブチル355、パーブチルMA、パーヘキシルI、パーブチルIB、パーブチルO、パーヘキシルO、パーシクロO、パーヘキサ250、パーオクタO、パーブチルPV、パーヘキシルPV、パーブチルND、パーヘキシルND、パーシクロND、パーオクタND、パークミルND、ダイパーND、パーロイルSOP、パーロイルOPP、パーロイルMBP、パーロイルEEP、パーロイルIPP、パーロイルNPP、パーロイルTCP、パーロイルIB、パーロイルSA、パーロイルS、パーロイルO、パーロイルL、パーロイル355、ナイパーBW、ナイパーBMT、ナイパーCS等が挙げられる。

## 【0034】

前記の有機酸及びラジカル開始剤の使用量としては特に制限はなく、目的とする改質プロピレン系重合体の所望物性に応じて適宜選定されるが、使用するプロピレン系重合体100重量部に対し、有機酸は通常0.1～50重量部、好ましくは0.1～30重量部の範囲で用いられ、一方ラジカル開始剤は通常0.01～10重量部、好ましくは0.01～5重量部の範囲で用いられる。

## 【0035】

改質処理方法としては特に制限はないが、例えばプロピレン系重合体と、前記の有機酸及びラジカル開始剤とを、ロールミル、バンバリーミキサー、押出機などを用いて、150～300℃、好ましくは140～250℃程度の温度で、0.01～0.5時間溶融混練して反応させる、又は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエンなどの炭化水素系溶剤、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶剤や、液化 $\alpha$ -オレフィンなどの適当な有機溶剤中において、あるいは無溶媒の条件で、-50～300℃、好ましくは\_\_\_\_40～180℃程度の温度で、0.1～2時間反応させることによってプロピレン系重合体を改質することができる。

## 【0036】

また、本発明においては、この改質処理を、スチレン系化合物の存在下で行うことができる。このスチレン系化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンを始め、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-プロピルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-メチルスチレン、o-エチルスチレン、o-プロピルスチレン、o-イソプロピルスチレン、m-メチルスチレン、m-エチルスチレン、m-イソプロピルスチレン、m-ブチルスチレン、メシチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレンなどのアルキルスチレン類；p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレンなどのアルコキシスチレン類；p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレン類；さらにはトリメチルシリルスチレン、ビニル安息香酸エステル、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。これらのスチレン系化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その使用量は、プロピレン系重合体100重量部に対し、通常0.1～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の範囲である。スチレン系化合物を使用することにより、より効率的に改質処理することができる。

#### 【0037】

本発明はまた、このようにして改質処理されてなる改質プロピレン単独重合体及び改質プロピレン系共重合体をも提供する。

該改質プロピレン単独重合体及び改質プロピレン系共重合体は、ポリオレフィンなどに高接着性、高強度、軟質性などを付与することができ、高接着性を有するシーラントとして、あるいは無機フィラーなどとの相溶特性を向上させたポリオレフィンを与える改質剤などとして有用である。

#### 【0038】

酸変性量（有機酸による改質量）は、0.01～50重量%、好ましくは0.1～40重量%、更に好ましくは0.2～30重量%である。ここで、酸変性量が50重量%を超えると、プロピレン系重合体の性質が大幅に損なわれる可能性

があり、0.01重量%未満の場合には、改質プロピレン系重合体に求められる接着強度やフィラー等の添加物の分散性、そして塗装性が不十分となる可能性がある。

本発明の方法において、改質処理される原料のプロピレン系重合体は、メタロセン系触媒を用いて、プロピレンを単独重合又は共重合させることにより製造することができる。

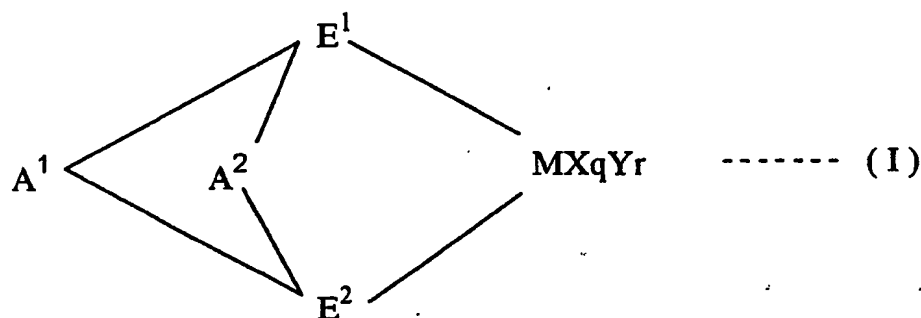
【0039】

本発明においては、メタロセン系触媒のなかでも、配位子が架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物を用いたものが好ましく、なかでも、2個の架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物と助触媒を組み合わせ得られるメタロセン系触媒を用いてプロピレンを単独重合又は共重合させる方法がさらに好ましい。具体的に例示すれば、

(A) 一般式 (I)

【0040】

【化1】



【0041】

〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なってもよく、Xはσ結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合

、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 $E^1$ 、 $E^2$  又はYと架橋していてもよい。Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、 $E^1$ 、 $E^2$  又はXと架橋していてもよく、 $A^1$  及び $A^2$  は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$  又は $-AlR^1-$  を示し、 $R^1$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。 $q$ は1～5の整数で $[(Mの原子価)-2]$ を示し、 $r$ は0～3の整数を示す。]

で表される遷移金属化合物、及び(B) (B-1) 該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び(B-2) アルミノキサンから選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンを単独重合又は共重合させる方法が挙げられる。

#### 【0042】

上記一般式(I)において、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属などが挙げられるが、これらの中ではオレフィン重合活性などの点からチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。 $E^1$  及び $E^2$  はそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基( $-N<$ )、ホスフィン基( $-P<$ )、炭化水素基( $>CR-$ 、 $>C<$ ) 及び珪素含有基( $>SiR-$ 、 $>Si<$ ) (但し、Rは水素または炭素数1～20の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である)の中から選ばれた配位子を示し、 $A^1$  及び $A^2$  を介して架橋構造を形成している。また、 $E^1$  及び $E^2$  はたがいに同一でも異なってもよい。この $E^1$  及び $E^2$  としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

## 【0043】

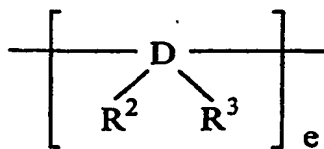
また、Xは $\sigma$ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 $E^1$ 、 $E^2$ 又はYと架橋していてもよい。該Xの具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基、炭素数1～20のアシル基などが挙げられる。一方、Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のYや $E^1$ 、 $E^2$ 又はXと架橋していてもよい。該Yのルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類などを挙げることができる。

## 【0044】

次に、 $A^1$  及び  $A^2$  は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 $R^1$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。このような架橋基のうち、少なくとも一つは炭素数1以上の炭化水素基からなる架橋基であることが好ましい。このような架橋基としては、例えば一般式

## 【0045】

【化2】



## 【0046】

(Dは炭素、ケイ素又はスズ、 $R^2$  及び  $R^3$  はそれぞれ水素原子又は炭素数1～

20の炭化水素基で、それらはたがいに同一でも異なってもよく、またたがいに結合して環構造を形成していてもよい。eは1～4の整数を示す。）

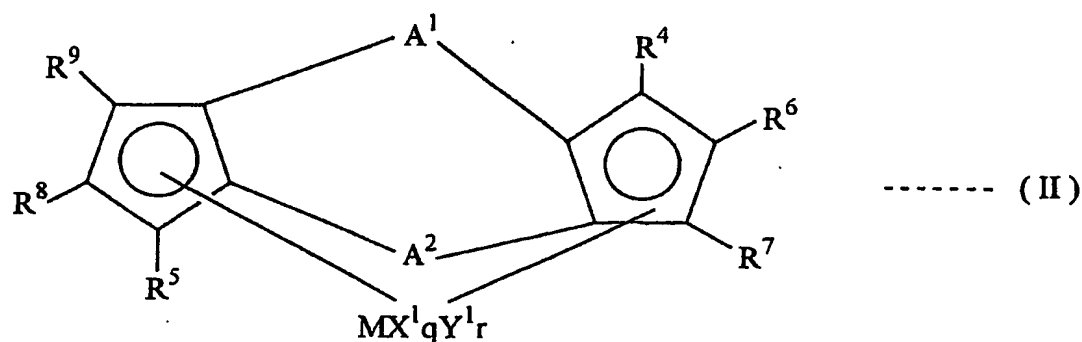
で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1, 2-シクロヘキシレン基、ビニリデン基 ( $\text{CH}_2 = \text{C} =$ )、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基、テトラメチルジシリレン基、ジフェニルジシリレン基などを挙げるができる。これらの中で、エチレン基、イソプロピリデン基及びジメチルシリレン基が好適である。qは1～5の整数で〔(Mの原子価) - 2〕を示し、rは0～3の整数を示す。

【0047】

この一般式(I)で表される遷移金属化合物において、 $\text{E}^1$  及び  $\text{E}^2$  が置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又は置換インデニル基である場合、 $\text{A}^1$  及び  $\text{A}^2$  の架橋基の結合は、(1, 2') (2, 1') 二重架橋型が好ましい。このような一般式(I)で表される遷移金属化合物の中では、一般式(II)

【0048】

【化3】



【0049】

で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式(II)において、M、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、q及びrは上記と同じである。 $\text{X}^1$  はσ結合性の配位子を示し、 $\text{X}^1$  が複数ある場合、複数の $\text{X}^1$  は同じでも異



なっているとしてもよく、他の  $X^1$  又は  $Y^1$  と架橋していてもよい。この  $X^1$  の具体例としては、一般式 (I) の X の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。 $Y^1$  はルイス塩基を示し、 $Y^1$  が複数ある場合、複数の  $Y^1$  は同じでも異なっているとしてもよく、他の  $Y^1$  又は  $X^1$  と架橋していてもよい。この  $Y^1$  の具体例としては、一般式 (I) の Y の説明で例示したものと同一ものを挙げるができる。 $R^4 \sim R^9$  はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘテロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。また、 $R^4 \sim R^9$  はたがいに同一でも異なっているとしてもよく、隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。

# 【0050】

この二重架橋型スシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子が (1, 2') (2, 1') 二重架橋型が好ましい。

一般式 (I) で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (4, 7-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジル

コニウムジクロリド、(1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -メチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (4-イソプロプルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (4, 7-ジ-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチル-4-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -

イソプロピリデン)ービス(3-*i*-プロピルインデニル)ジルコニウムジクロ  
 リド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-イソプロピリデン)ービス  
 (3-*n*-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチル  
 シリレン)(2, 1'-イソプロピリデン)ービス(3-トリメチルシリルメチ  
 ルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2  
 , 1'-イソプロピリデン)ービス(3-トリメチルシリルインデニル)ジルコ  
 ニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-イソプロピリ  
 デン)ービス(3-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'  
 -ジメチルシリレン)(2, 1'-メチレン)ービス(インデニル)ジルコニウ  
 ムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-メチレン)ービス  
 (3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリ  
 レン)(2, 1'-メチレン)ービス(3-*i*-プロピルインデニル)ジルコニ  
 ウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-メチレン)ービ  
 ス(3-*n*-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチ  
 ルシリレン)(2, 1'-メチレン)ービス(3-トリメチルシリルメチルイン  
 デニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'  
 -メチレン)ービス(3-トリメチルシリルインデニル)ジルコニウムジクロリ  
 ド、(1, 2'-ジフェニルシリレン)(2, 1'-メチレン)ービス(インデ  
 ニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン)(2, 1'  
 -メチレン)ービス(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1;  
 2'-ジフェニルシリレン)(2, 1'-メチレン)ービス(3-*i*-プロピル  
 インデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン)(2  
 , 1'-メチレン)ービス(3-*n*-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリ  
 ド、(1, 2'-ジフェニルシリレン)(2, 1'-メチレン)ービス(3-トリ  
 メチルシリルメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフ  
 エニルシリレン)(2, 1'-メチレン)ービス(3-トリメチルシリルインデ  
 ニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-  
 ジメチルシリレン)(3-メチルシクロペンタジエニル)(3'-メチルシクロ  
 ペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン)(

[illegible]

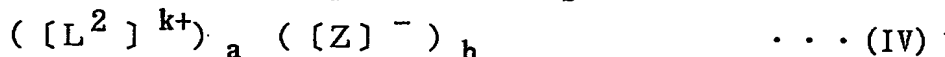
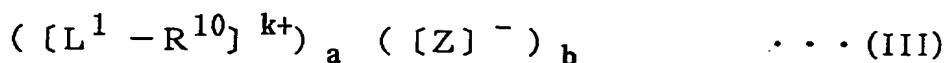
ルコニウムジクロリド、(1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロ  
 ピリデン) (3, 4 -ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4' -ジメチル  
 シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレ  
 ン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3 -メチル - 5 -エチルシクロペンタジ  
 エニル) (3' -メチル - 5' -エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジ  
 クロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3  
 -メチル - 5 -エチルシクロペンタジエニル) (3' -メチル - 5' -エチル  
 シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレ  
 ン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3 -メチル - 5 -イソプロピルシクロペ  
 ンタジエニル) (3' -メチル - 5' -イソプロピルシクロペンタジエニル) ジ  
 ルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチル  
 シリレン) (3 -メチル - 5 -n -ブチルシクロペンタジエニル) (3' -メチ  
 ル - 5' -n -ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1,  
 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3 -メチル - 5 -  
 フェニルシクロペンタジエニル) (3' -メチル - 5' -フェニルシクロペンタジ  
 エニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -  
 イソプロピリデン) (3 -メチル - 5 -エチルシクロペンタジエニル) (3' -  
 メチル - 5' -エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1,  
 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3 -メチル - 5 -  
 i -プロピルシクロペンタジエニル) (3' -メチル - 5' -i -プロピルシ  
 クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン  
 ) (2, 1' -イソプロピリデン) (3 -メチル - 5 -n -ブチルシクロペンタ  
 ジエニル) (3' -メチル - 5' -n -ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニ  
 ウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデ  
 ン) (3 -メチル - 5 -フェニルシクロペンタジエニル) (3' -メチル - 5' -  
 フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチ  
 ルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3 -メチル - 5 -エチルシクロペンタジ  
 エニル) (3' -メチル - 5' -エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジ  
 クロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3 -メチ

ル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロ  
 ピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシ  
 リレン) (2, 1'-エチレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジ  
 エニル) (3'-メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウ  
 ムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-エチレン) (3-  
 メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-フェニル  
 シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレ  
 ン) (2, 1'-メチレン) (3-メチル-5-エチルシクロペンタジエニル)  
 (3'-メチル-5'-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、  
 (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) (3-メチル-5-i-  
 プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロ  
 ペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2,  
 1'-メチレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-  
 メチル-5'-n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリ  
 ド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) (3-メチル-5-  
 フェニルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-フェニルシクロペン  
 タジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-メ  
 チレン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチ  
 ル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1  
 , 2'-エチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3-メチル-5-i-ブ  
 ロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペン  
 タジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレン) (2, 1'-メ  
 チレン) (3-メチル-5-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチ  
 ル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1  
 , 2'-メチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3-メチル-5-i-ブ  
 ロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペン  
 タジエニル) ジルコニウムジクロリドなど及びこれらの化合物におけるジルコニ  
 ウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。もちろんこ  
 れらに限定されるものではない。また、他の族又はランタノイド系列の金属元素

の類似化合物であってもよい。

【0051】

次に、(B)成分のうちの(B-1)成分としては、上記(A)成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、次の一般式(III)、(IV)



(ただし、 $L^2$  は  $M^2$ 、 $R^{11}R^{12}M^3$ 、 $R^{13}_3C$  又は  $R^{14}M^3$  である。)

〔(III)、(IV)式中、 $L^1$  はルイス塩基、 $[Z]^-$  は、非配位性アニオン  $[Z^1]^-$  及び  $[Z^2]^-$ 、ここで  $[Z^1]^-$  は複数の基が元素に結合したアニオンすなわち  $[M^1 G^1 G^2 \cdots G^f]^-$  (ここで、 $M^1$  は周期律表第5～15族元素、好ましくは周期律表第13～15族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$  はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～40のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2～20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$  のうち2つ以上が環を形成していてもよい。 $f$  は  $[(\text{中心金属 } M^1 \text{ の原子価}) + 1]$  の整数を示す。)、 $[Z^2]^-$  は、酸解離定数の逆数の対数(pKa)が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される酸の共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、 $R^{10}$  は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 $R^{13}$  は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 $R^{14}$  はテトラフェニルポルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。 $k$  は  $[L^1 - R^{10}]$ 、 $[L^2]$  のイオン価数で1～3の整数、 $a$  は1以上の整数、 $b = (k \times a)$  である。 $M^2$  は、周

期律表第1～3、11～13、17族元素を含むものであり、 $M^3$  は、周期律表第7～12族元素を示す。]

で表されるものを好適に使用することができる。

#### 【0052】

ここで、 $L^1$  の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、N, N-ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー-n-ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-ブロモ-N, N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N, N-ジメチルアニリンなどのアミン類；トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類；テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

#### 【0053】

$R^{10}$  の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基などを挙げることができ、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。 $R^{13}$  の具体例としては、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基などを挙げることができ、 $R^{14}$  の具体例としてはテトラフェニルポルフィン、フタロシアニン、アリル、メタリルなどを挙げることができる。また、 $M^2$  の具体例としては、Li、Na、K、Ag、Cu、Br、I、 $I_3$ などを挙げることができ、 $M^3$  の具体例としては、Mn、Fe、Co、Ni、Znなどを挙げることができる。

#### 【0054】

また、 $[Z^1]^-$ 、すなわち $[M^1 G^1 G^2 \cdots G^f]$ において、 $M^1$  の具体例としてはB、Al、Si、P、As、Sbなど、好ましくはB及びAlが挙げられる。また、 $G^1$ 、 $G^2 \sim G^f$  の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、フェノキシ基など、炭



化水素基としてメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-オクチル基、*n*-エイコシル基、フェニル基、*p*-トリル基、ベンジル基、4-*t*-ブチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基として $p$ -フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素などが挙げられる。

## 【0055】

また、非配位性のアニオンすなわち  $pK_a$  が -10 以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基  $[Z^2]^-$  の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン  $(CF_3SO_3)^-$ 、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、過塩素酸アニオン  $(ClO_4)^-$ 、トリフルオロ酢酸アニオン  $(CF_3CO_2)^-$ 、ヘキサフルオロアンチモンアニオン  $(SbF_6)^-$ 、フルオロスルホン酸アニオン  $(FSO_3)^-$ 、クロロスルホン酸アニオン  $(ClSO_3)^-$ 、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン  $(FSO_3/SbF_5)^-$ 、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素  $(FSO_3/AsF_5)^-$ 、トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン  $(CF_3SO_3/SbF_5)^-$  などを挙げるができる。

## 【0056】

このような前記(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、すなわち(B-1)成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(トリ-*n*-ブチル)ア

ンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル（トリ-*n*-ブチル）アンモニウム、  
 テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ  
 フェニル（メチル）アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム  
 、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジ  
 ニウム、テトラフェニル硼酸メチル（2-シアノピリジニウム）、テトラキス（  
 ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフ  
 ルオロフェニル）硼酸トリ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフル  
 オロフェニル）硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフ  
 ェニル）硼酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフ  
 ェニル）硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル  
 ）硼酸ベンジル（トリ-*n*-ブチル）アンモニウム、テトラキス（ペンタフルオ  
 ロフェニル）硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロ  
 フェニル）硼酸トリフェニル（メチル）アンモニウム、テトラキス（ペンタフル  
 オロフェニル）硼酸メチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル  
 ）硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリ  
 メチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルピリジ  
 ニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジルピリジニウム、テ  
 トラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（2-シアノピリジニウム）、  
 テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（2-シアノピリジニウム  
 ）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（4-シアノピリジニウ  
 ム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルホスホニウム、  
 テトラキス〔ビス（3，5-ジトリフルオロメチル）フェニル〕硼酸ジメチルア  
 ニリニウム、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テト  
 ラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマン  
 ガン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム、テトラキス  
 （ペンタフルオロフェニル）硼酸（1，1'-ジメチルフェロセニウム）、テト  
 ラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス  
 （ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼  
 酸トリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム、テトラキス

(ペンタフルオロフェニル) 硼酸ナトリウム、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸テオラフェニルポルフィリンマンガ、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ燐酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、過塩素酸銀、トリフルオロ酢酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げるができる。

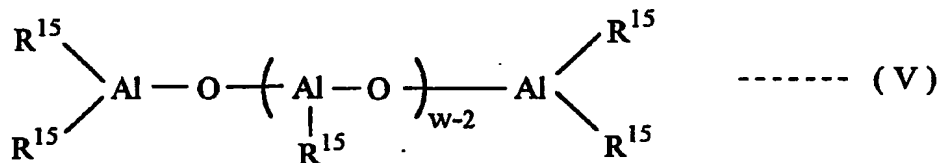
【0057】

この (B-1) 成分である、該 (A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。

一方、(B-2) 成分のアルミノキサンとしては、一般式 (V)

【0058】

【化4】



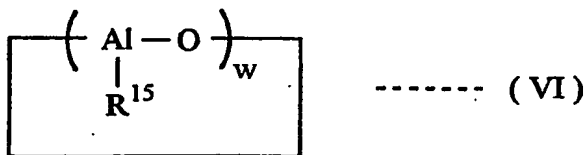
【0059】

(式中、 $\text{R}^{15}$ は炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、 $w$ は平均重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数である。なお、各 $\text{R}^{15}$ は同じでも異なってもよい。)

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式 (VI)

【0060】

【化5】



## 【0061】

(式中、 $R^{15}$ 及びwは前記一般式(V)におけるものと同じである。)

で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

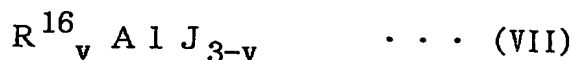
## 【0062】

(A)触媒成分と(B)触媒成分との使用割合は、(B)触媒成分として(B-1)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1~1:100、より好ましくは2:1~1:10の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また(B-2)化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1~1:1000000、より好ましくは1:10~1:10000の範囲が望ましい。この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また、触媒成分(B)としては(B-1)、(B-2)を単独または二種以上組み合わせて用いることもできる。

## 【0063】

本発明に用いるプロピレン系重合体の製造における重合用触媒としては、上記(A)成分及び(B)成分に加えて(C)成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、(C)成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式(VII)



〔式中、 $R^{16}$ は炭素数1～10のアルキル基、Jは水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン原子を示し、 $v$ は1～3の整数である〕

で示される化合物が用いられる。

#### 【0064】

前記一般式 (VII) で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

#### 【0065】

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

本発明で使用するプロピレン系重合体の製造においては、上述した (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を用いて予備接触を行なうこともできる。予備接触は、(A) 成分に、例えば、(B) 成分を接触させることにより行なうことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。これら予備接触により触媒活性の向上や、助触媒である (B) 使用割合の低減など、触媒コストの低減に効果的である。また、さらに、(A) 成分と (B-2) 成分を接触させることにより、上記効果とともに、分子量の向上効果も見られる。また、予備接触温度は、通常  $-20^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $-10^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは、 $0^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$  である。予備接触においては、溶媒の不活性炭化水素として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などを用いることができる。これらの中で特に好ましいものは、脂肪族炭化水素である。

#### 【0066】

前記 (A) 触媒成分と (C) 触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 10000、より好ましくは 1 : 5 ~ 1 : 2000、さらに好ましく

は1:10ないし1:1000の範囲が望ましい。該(C)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

## 【0067】

本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

無機酸化物担体としては、具体的には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$  やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、ガラスファイバーなどが挙げられる。これらの中では、特に $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。

## 【0068】

一方、上記以外の担体として、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  などのマグネシウム化合物などで代表される一般式 $\text{MgR}^{17}_x\text{X}^1_y$  で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。ここで、 $\text{R}^{17}$  は炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基又は炭素数6~20のアリール基、 $\text{X}^1$  はハロゲン原子又は炭素数1~20のアルキル基を示し、 $x$  は0~2、 $y$  は0~2で、かつ $x+y=2$ である。各 $\text{R}^{17}$  及び各 $\text{X}^1$  はそれぞれ同一でもよく、また異なってもよい。

## 【0069】

また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げることができる。

本発明において用いられる担体としては、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などが好ましい。また担体の状

は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常  $1 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $20 \sim 100 \mu\text{m}$  である。

#### 【0070】

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。

また、担体の比表面積は、通常  $1 \sim 1000 \text{m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは  $50 \sim 500 \text{m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積は通常  $0.1 \sim 5 \text{cm}^3 / \text{g}$ 、好ましくは  $0.3 \sim 3 \text{cm}^3 / \text{g}$  である。

#### 【0071】

比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えば BET 法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる（ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ、第 60 巻、第 309 ページ（1983 年）参照）。

#### 【0072】

さらに、上記担体が無機酸化物担体である場合には、通常  $150 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $200 \sim 800^\circ\text{C}$  で焼成して用いることが望ましい。

触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(A) 触媒成分及び (B) 触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは (A) 触媒成分及び (B) 触媒成分の両方を担持させるのが望ましい。

#### 【0073】

該担体に、(A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば① (A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、②担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で (A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と (A) 成分及び／又は (B) 成分と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④ (A) 成分又は (B) 成分を担体に担持させたのち、(B) 成分又は (A) 成分と混合する方法、⑤ (A) 成分と (B) 成分との接触反応物を担体と混合する方法、

⑥ (A) 成分と (B) 成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いることができる。

【0074】

なお、上記④、⑤及び⑥の反応において、(C) 成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

本発明においては、前記 (A)、(B)、(C) を接触させる際に、弾性波を照射させて触媒を調製してもよい。弾性波としては、通常音波、特に好ましくは超音波が挙げられる。具体的には、周波数が  $1 \sim 1000 \text{ kHz}$  の超音波、好ましくは  $10 \sim 500 \text{ kHz}$  の超音波が挙げられる。

【0075】

このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

また、本発明においては、(A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば (A) 成分及び (B) 成分の少なくとも一方と担体とさらに必要により前記 (C) 成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレンなどのオレフィンを常圧  $\sim 20 \text{ kg/cm}^2$  加えて、 $-20 \sim 200^\circ\text{C}$  で 1 分  $\sim$  2 時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

【0076】

本発明においては、(B-1) 成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは  $1 : 5 \sim 1 : 10000$ 、より好ましくは  $1 : 10 \sim 1 : 500$  とするのが望ましく、(B-2) 成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは  $1 : 0.5 \sim 1 : 1000$ 、より好ましくは  $1 : 1 \sim 1 : 50$  とするのが望ましい。(B) 成分として二種以上を混合して用いる場合は、各 (B) 成分と担体との使用割合が重量比で上記範囲内にあることが望ましい。また、(A) 成分と担体との使用割合は、重量比で、好ましくは  $1 : 5 \sim 1 : 10000$ 、より好ましくは  $1 : 10 \sim 1 : 500$  とするのが望ましい。

【0077】

(B) 成分 [(B-1) 成分又は (B-2) 成分] と担体との使用割合、又は



(A) 成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。このようにして調製された本発明の重合用触媒の平均粒径は、通常  $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは  $20 \sim 100 \mu\text{m}$  であり、比表面積は、通常  $20 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $50 \sim 500 \text{m}^2/\text{g}$  である。平均粒径が  $2 \mu\text{m}$  未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、 $200 \mu\text{m}$  を超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。比表面積が  $20 \text{m}^2/\text{g}$  未満であると活性が低下することがあり、 $1000 \text{m}^2/\text{g}$  を超えると重合体の嵩密度が低下することがある。また、本発明の触媒において、担体  $100 \text{g}$  中の遷移金属量は、通常  $0.05 \sim 10 \text{g}$ 、特に  $0.1 \sim 2 \text{g}$  であることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。

#### 【0078】

このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

本発明で用いるプロピレン系重合体は、上述した重合用触媒を用いて、プロピレンを単独重合または共重合させることにより製造される。

この場合、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、溶液重合法、塊状重合法が特に好ましい。

重合条件については、重合温度は通常  $-100 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは  $0 \sim 130^\circ\text{C}$  である。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー/上記 (A) 成分 (モル比) が好ましくは  $1 \sim 10^8$ 、特に  $100 \sim 10^5$  となることが好ましい。さらに、重合時間は通常  $5 \text{分} \sim 10 \text{時間}$ 、反応圧力は好ましくは常圧  $\sim 20 \text{MPa (G)}$ 、特に好ましくは常圧  $\sim 10 \text{MPa (G)}$  である。

#### 【0079】

重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、さらには水素存在下での重合などがある。

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘ

キサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。また、 $\alpha$ -オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

## 【0080】

## 実施例

以下に、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

## 製造例1：プロピレン単独重合体の製造

## (1) 錯体の合成：

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) ジルコニウムジクロライドの合成。

シュレンク瓶に (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) のリチウム塩の 3.0 g (6.97 ミリモル) をテトラヒドロフラン (THF) 50 mL に溶解し -78℃ に冷却した。ヨードメチルトリメチルシラン 2.1 mL (14.2 ミリモル) をゆっくりと滴下し室温で 12 時間攪拌した。溶媒を留去しエーテル 50 mL を加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。分液後、有機相を乾燥し溶媒を除去して (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) を 3.04 g (5.88 ミリモル) を得た (収率 84%)。

## 【0081】

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に上記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) 3.04 g (5.88 ミリモル) とエーテル 50 mL を入れた。-78℃ に冷却し *n*-BuLi ヘキサン溶液 (1.54 モル/リットル) を 7.6 mL (11.7 ミリモル) 加えた後、室温で 12 時間攪拌した。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン 40 mL で洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として 3.06 g (5.07 ミリモル) を得た (収率 73%)。

$^1\text{H-NMR}$  (90MHz, THF-d8) による測定の結果は、：

$\delta$  0.04 (s, 18H, トリメチルシリル), 0.48 (s, 12H, ジメチルシリレン), 1.10 (t, 6H, メチル), 2.59 (s, 4H, メチレン), 3.38 (q, 4H, メチレン), 6.2-7.7 (m, 8H, Ar-H) であった。

【0082】

窒素気流下で上記で得られたリチウム塩をトルエン 50 mL に溶解した。-78℃に冷却し、ここへ予め-78℃に冷却した四塩化ジルコニウム 1.2 g (5.1 ミリモル) のトルエン (20 mL) 懸濁液を滴下した。滴下後、室温で6時間攪拌した。その反応溶液の溶媒を留去した。得られた残渣をジクロロメタンより再結晶化することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドを 0.9 g (1.33 ミリモル) を得た (収率 26%)。

$^1\text{H-NMR}$  (90MHz, CDCl3) による測定の結果は、：

$\delta$  0.0 (s, 18H, トリメチルシリル), 1.02, 1.12 (s, 12H, ジメチルシリレン), 2.51 (dd, 4H, メチレン), 7.1-7.6 (m, 8H, Ar-H) であった。

【0083】

(2) プロピレンの重合：

加熱乾燥した内容積 10 L のステンレス鋼製オートクレーブに、ヘプタン 5 L、トリイソブチルアルミニウム 5 ミリモル、メチルアニリニウムテトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート 10 マイクロモルと、さらに上記 (1) で調製した遷移金属化合物錯体の (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの 5 マイクロモルを投入した。攪拌しながら温度を 80℃に昇温し、全圧で 0.8 MPa までプロピレンガスを導入した。重合反応中、圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンガスを供給して 20 分間重合し、20 分経過後に内容物を取り出し、減圧下で乾燥することによってポリプロピレン 1500 g を得た。

【0084】

## 製造例 2 :

製造例 1 の (2) プロピレンの重合において、メチルアニリニウムテトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート 10 マイクロモルの代わりに、メチルアルモキサン (MAO、アルベマール社製) のトルエンスラリー (2 モル/L) の 2.5 mL を使用し、重合温度を 60℃、重合時間を 60 分とし、水素を 0.03 MPa の圧力になるように導入した以外は製造例 1 と同様にしてプロピレンの重合を行った。重合反応終了後に内容物を取り出し、減圧下で乾燥することによってポリプロピレン 1200 g を得た。

製造例 1 及び製造例 2 で得たプロピレン単独重合体の樹脂特性の評価結果は次の第 1 表に示すとおりであった。

【0085】

【表 1】

第 1 表：プロピレン単独重合体の評価結果

		製造例 1	製造例 2
極限粘度 $[\eta]$	dL / g	0.43	1.9
mmmm 分率	モル%	42	46
異常挿入分率 2.1 挿入 / 1.3 挿入	モル%	0 / 0	0 / 0
rrrr / (1-mmmm)	モル%	0.04	0.04
分子量分布 (Mw/Mn)		2.2	2.1
rmrm 分率		3.0	2.9
mmrr / (mr) <sup>2</sup>		1.2	1.3
融解吸熱量 ( $\Delta H$ )	J / モル	n. d.	n. d.
溶出成分量 (W25)	Wt %	92	90

n. d. : 観測されない。

【0086】

## 実施例 1 : プロピレン単独重合体の改質

1 リットルのジムロート管付きのナスフラスコに、製造例 1 で得られたプロピ

レン単独重合体 5.0 g 及びトリクロロベンゼン 300 mL を投入し、120℃で1時間攪拌した。その後、有機過酸化物 2, 5-ジメチル-2, 5ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3 (日本油脂社製「パーヘキシン 25 B」) 0.01 g 及び無水マレイン酸 0.1 g を投入し、180℃で30分間加熱攪拌した。加熱終了後、室温になるまで放置したのち、メタノール 2 L に投入し、沈殿物をろ別、乾燥することにより、改質プロピレン単独重合体を得た。

【0087】

#### 実施例 2 : 改質プロピレン単独重合体ペレットの製造

製造例 2 で得たプロピレン単独重合体のブロックを予め 5 mm 角以内の大きさに鋏でカットしておき、このプロピレン単独重合体の 500 g を、無水マレイン酸 1.5 g、及び有機過酸化物 2, 5-ジメチル-2, 5ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3 (日本油脂社製「パーヘキシン 25 B」) 0.1 g と室温でよく混合し、二軸押出機 (東洋精機製作所製、ラボプラスミル 2 D 25 W 型) を用いて、樹脂温度 180℃で造粒し、ポリプロピレンペレットを得た。

【0088】

#### 実施例 3 : 改質プロピレン単独重合体ペレットの製造

実施例 2 において、無水マレイン酸を 5 g とし、パーヘキシン 25 B を 0.2 g に変更し、スチレンを 5 g 加えた以外は同様にして、ポリプロピレンペレットを得た。

実施例 1 乃至 3 で得た改質処理したプロピレン単独重合体又はそのペレットを、下記の方法で濡れ性試験 (表面張力の測定) と酸変性量の測定に供した。その結果を第 2 表に示す。

【0089】

#### 比較例 1 :

製造例 2 で得たプロピレン単独重合体を使用して、これをそのままシート状にプレス成型してポリプロピレン成型品とした。この改質処理しないポリプロピレン成型品を同様に濡れ性試験に供した。その結果を第 2 表に示す。

【0090】

#### <ぬれ性試験>

広島和光社製のぬれ指数標準液をプロピレン単独重合体又はそのペレットの表面に塗布し、撥水しない最高の番号に対応する値を表面張力とした。例えば31番で撥水せず、32番で撥水した場合、31番に対応する値 $310\text{ }\mu\text{N}/\text{cm}$ が表面張力となる。

#### <酸変性量の測定>

酸変性量の求め方は、変性する前のポリプロピレンと有機酸とのブレンド物を $0.1\text{ mm}$ のスペーサーを用いてプレスしIRを測定し、特徴的なカルボニル( $1600\sim 1900\text{ cm}^{-1}$ )の吸収量と有機酸の仕込み量から検量線を作成し、酸変性体のプレス版のIR測定を行い、変性率を決定した。

IR測定機器：日本分光株式会社製、FT/IR-5300

【0091】

【表2】

第2表：濡れ性試験及び酸変性率の測定結果

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
表面張力 ( $\mu\text{N}/\text{cm}$ )	310	310	310	300未満
マレイン酸 変性率(wt%)	0.5	0.2	0.8	0

【0092】

実施例1～3の改質プロピレン単独重合体は、第2表に示すように、濡れ性が向上している。このため、ナイロン等との接着強度が向上することが予測される。

【0093】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、特定の性状を有するプロピレン系重合体を改質処理することにより、ポリオレフィンなどに高接着性、高強度、軟質性などを付与することが

でき、高接着性を有するシーラントや、無機フィラーなどとの相溶特性を向上させたポリオレフィンを与える改質剤などとして有用な改質プロピレン系重合体を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリオレフィンなどに高接着性、高強度、軟質性などを付与することができ、高接着性を有するシーラントや、無機フィラーなどとの相溶特性を向上させたポリオレフィンを与えるなどの用途に有用な改質プロピレン系重合体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明は、(a)  $m m m m = 20 \sim 60$  モル%、(b)  $[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.1$ 、(c)  $r m r m > 2.5$  モル%、(d)  $m m \times r r / (m r)^2 \leq 2.0$ 、及び(e) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量(W25)が20～100重量%であるプロピレン単独重合体を、ラジカル開始剤と有機酸により改質処理することを特徴とするプロピレン単独重合体の製造方法など、及びこのようにして得られた改質されたプロピレン単独重合体などである。

【選択図】 なし



出願人履歴情報

識別番号

[000183657]

1. 変更年月日 2000年 6月30日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都墨田区横網一丁目6番1号

氏 名 出光石油化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**